

REC'D 15 NOV 2000

PCT/JP00/06470

WIPO

PCT

21.09.00

日本国特許

庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/6470

4  
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 9月27日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第272000号

出願人  
Applicant(s):

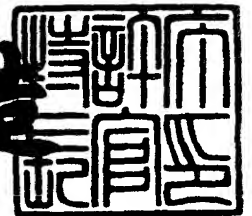
帝人株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3087599

【書類名】 特許願

【整理番号】 P32749

【提出日】 平成11年 9月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 64/00

【発明の名称】 低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法及びそれを用いたポリカーボネート樹脂の製造方法

【請求項の数】 5

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号      帝人株式会社      岩国研究センター内

    【氏名】 櫻井 智徳

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号      帝人株式会社      岩国研究センター内

    【氏名】 城戸 伸明

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号      帝人株式会社      岩国研究センター内

    【氏名】 松村 俊一

【特許出願人】

    【識別番号】 000003001

    【氏名又は名称】 帝人株式会社

    【代表者】 安居 祥策

【代理人】

    【識別番号】 100077263

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 前田 純博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701951

【プールの要否】 要

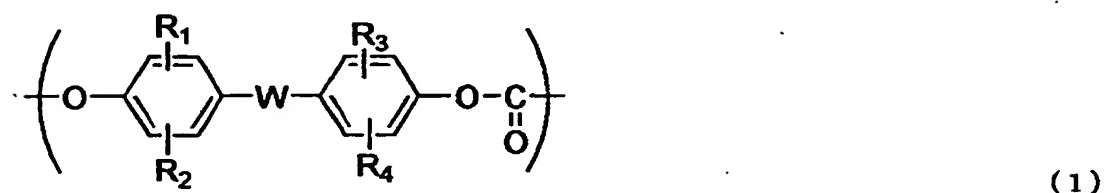
【書類名】 明細書

【発明の名称】 低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法及びそれを用いたポリカーボネート樹脂の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 主たる繰り返し単位が下記式 (1)

【化 1】



〔上記式 (1) 中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基又は炭素数 6 ～ 20 のアリール基であり、 $\text{W}$  は炭素数 2 ～ 10 のアルキリデン基、炭素数 1 ～ 15 のアルキレン基、炭素数 7 ～ 20 のアリール置換アルキレン基、炭素数 3 ～ 15 のシクロアルキリデン基、炭素数 3 ～ 15 のシクロアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基、又はスルホン基である。〕

で表わされる、固有粘度  $[\eta]$  が 0.05 ～ 0.36 の未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートをモノヒドロキシ化合物と接触させて結晶化することを特徴とする低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

【請求項 2】 低分子量芳香族ポリカーボネートが、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結合形成性化合物とを溶融重縮合したものであることを特徴とする請求項 1 記載の低分子量ポリカーボネートの結晶化方法。

【請求項 3】 モノヒドロキシ化合物が芳香族モノヒドロキシ化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

【請求項 4】 モノヒドロキシ化合物がフェノールであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

【請求項 5】 請求項 1、2、3 又は 4 記載の方法により得られた低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化物を、該結晶化物の融点より低い温度で、減圧

下あるいは不活性ガス気流下にて、加熱し高重合度化することを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化及びそれを利用したポリカーボネート樹脂の製造方法に関するものであり、更に詳しくは、低分子量芳香族ポリカーボネートの溶媒回収プロセスを組むことなく、短時間で、微粉末の発生のない結晶化方法、及びそれを利用した色相が良好でゲル成分の少ないポリカーボネート樹脂の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

芳香族ポリカーボネート樹脂は、透明性、耐熱性、機械物性に優れた材料として、従来よりCD（コンパクトディスク）、光ディスク、レンズ等の光学用途や、エンジニアリングプラスチックとして、自動車分野、電気電子用途、各種容器等様々な分野で利用されている。

【0003】

かかる芳香族ポリカーボネートの製造方法としては、従来より、ホスゲンと芳香族ジヒドロキシ化合物を水及び水と混合しない溶剤中で重合させる界面重合法、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結合形成性化合物とをエステル交換触媒の存在下に加熱溶融反応させる溶融重縮合法、等が利用されている。

【0004】

一方、低分子量の芳香族ポリカーボネート（これらはポリカーボネートのオリゴマーあるいはプレポリマーと称されることがある）を結晶させた後、これを固相で重合させて高分子量のポリカーボネート樹脂を製造する方法もよく知られている。この固相重合法に関し、例えば、特公平7-094546号には、低分子量のポリカーボネートの末端基比率、結晶化方法、結晶化後のオリゴマーの結晶化度等に関して開示されており、オリゴマーの結晶化方法に関しては、加熱結晶化法、溶媒処理法が記載されている。加熱結晶化法としては、オリゴマーをその

ガラス転移温度（ $T_g$ ）以上でかつ溶融し始める温度未満の温度で加熱保持する方法が示されている。また、溶媒処理法としては、オリゴマーを溶媒に溶解させた後析出させ結晶化させる方法、オリゴマーに対する溶解力の小さな溶媒、例えばアセトン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン等に浸透させる方法が示されている。

【0005】

しかしながら、こうした低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法は、工業的利用には未だ問題を有しているのが現状である。即ち、加熱結晶化法は、単に一定温度でオリゴマーを保持するだけであるが、結晶化には最短でも1時間程度の保持が必要であり、生産性が悪い問題点を有する。また、溶剤結晶化法は、加熱結晶化方法に比べ結晶化所要時間はかなり短くすることが出来るが、別途結晶化に使用した溶剤の回収プロセスが必要となるため設備が大掛かりになる上、結晶化に使用される溶媒は、通常、同時にポリカーボネートにクラックを起こすことが多い為、結晶化工程において微粉末が生じ工程トラブルが発生しやすい問題点を有している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上述のような従来法の問題を解消し、低分子量芳香族ポリカーボネート（オリゴマーあるいはプレポリマー）を効率的に結晶化させる方法と、それを利用したポリカーボネート樹脂の効率的な製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

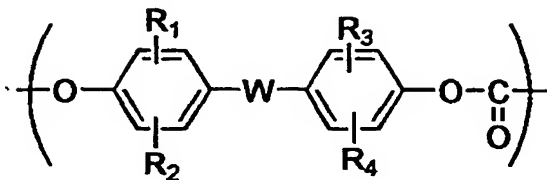
本発明者らは上述の課題を達成すべく鋭意研究の結果、結晶化していない低分子量の芳香族ポリカーボネートを特定の化合物と接触させることによって、従来法の如き問題を伴わずに効率的に低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化を達成できること、そして、この方法で結晶化した低分子量芳香族ポリカーボネートを用いて固相重合を行うことによって、色相が良好で分岐の少ない良質のポリカーボネート樹脂を製造し得ることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

即ち、本発明における第1の発明は、主たる繰返し単位が下記式(1)

【0009】

【化2】



(1)

【0010】

〔上記式(1)中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数6～20のアリール基であり、Wは炭素数2～10のアルキリデン基、炭素数1～15のアルキレン基、炭素数7～20のアリール置換アルキレン基、炭素数3～15のシクロアルキリデン基、炭素数3～15のシクロアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基、又はスルホン基である。〕

で表わされる、固有粘度 $[\eta]$ が0.05～0.36の未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートをモノヒドロキシ化合物と接触させて結晶化することを特徴とする低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法である。

【0011】

また、第2の発明は、上記の方法で結晶化させた低分子量芳香族ポリカーボネートを、該結晶化物の融点以下の温度で、減圧下あるいは不活性ガス気流下にて、加熱することによって高重合度化することにより、良質のポリカーボネート樹脂を製造する方法である。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳述する。

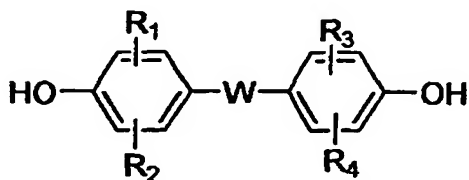
本発明でいう「芳香族ポリカーボネート」とは、主たるポリマー繰返し単位が、上記式(1)で表わされる熱可塑性重合体である。

この芳香族ポリカーボネートは、一般に、芳香族ジヒドロキシ化合物とカボネ

ート結合形成性化合物との反応によって製造される熱可塑性重合体であり、この重合体の製造に使用される芳香族ジヒドロキシ化合物としては、下記式(2)で示される化合物が好ましく用いられる。

【0013】

【化3】



(2)

【0014】

【上記式(2)中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 及びWは、上記式(1)におけるものと同義である】

【0015】

ここで、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 及び $\text{R}_4$ において、炭素数1～10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*t*-ブチル基等を例示することができ、炭素数7～20のアラルキル基としては、ベンジル基、2-フェニル-2-プロピル基等を例示することができる。また、炭素数6～20のアリール基としては、フェニル基、 $\alpha$ -ナフチル基、 $\beta$ -ナフチル基等を例示することができる。また、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 及び $\text{R}_4$ の全部又は一部が水素原子又はハロゲン原子であってもよい。

【0016】

一方、上記式(2)のWは、炭素数2～10のアルキリデン基、炭素数1～15のアルキレン基、炭素数7～20のアリール置換アルキレン基、炭素数3～15のシクロアルキリデン基、炭素数3～15のシクロアルキレン基である。かかるアルキリデン基としては、メチレン基、エチリデン基、2,2-プロピリデン基、2,2-ブチリデン基等が例示できる。アルキレン基としては、1,2-エチレン基、1,3-プロピレン基等が例示できる。シクロアルキリデン基としては、1,1-シクロペンチル基、1,1-シクロヘキシル基、9,9-フルオレン基等が例示できる。



## 【0017】

このような芳香族ジヒドロキシ化合物の具体例としては、次のようなものを挙げることができる、これらは1種のみ用いてもよく、2種以上併用してもよい。

## 【0018】

このような芳香族ジヒドロキシ化合物として、具体的にはビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、4, 4-ジヒドロキシフェニル-1, 1-m-ジイソプロピルベンゼン、4, 4-ジヒドロキシフェニル-9, 9-フルオレンなどのビス(4-ヒドロキシアリール)アルカン類、

1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1-メチル-1-(4-ヒドロキシフェニル)-4-(ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチルシクロヘキサン、4-[1-[3-(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルシクロヘキシル]-1-ネチルエチル]-フェノール、4, 4-[1-メチル-4-(1-メチルエチル)-1, 3-シクロヘキサンジイル]ビスフェノール、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、2, 2, 2, 2-テトラヒドロ-3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビス-[1H-インデン]-6, 6-ジオールなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、

ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)エーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類、

4, 4-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4-ジヒドロキシ-3, 3-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類、

4, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4-ジヒドロキシ-3, 3-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシジアリールスルホキシド類、

4, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4-ジヒドロキシ-3, 3-ジメチルジフェニルスルホン、などのジヒドロキシジアリールスルホン類

4, 4-ジヒドロキシジフェニル-3, 3-イサチンなどのジヒドロキシジアリールイサチン類、

3, 6-ジヒドロキシ-9, 9-ジメチルキサンテンなどのジヒドロキシジアリールキサンテン類、

レゾルシン、3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、3-ブチルレゾルシン、3-tert-ブチルレゾルシン、3-フェニルレゾルシン、3-クミルレゾルシン、ヒドロキノン、2-メチルヒドロキノン、2-エチルヒドロキノン、2-ブチルヒドロキノン、2-tert-ブチルヒドロキノン、2-フェニルヒドロキノン、2-クミルヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、

4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル等ジヒドロキシジフェニル類が挙げられる。

#### 【0019】

中でも2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンがモノマーとしての安定性、更にはそれに含まれる不純物の量が少ないものの入手が容易である点、等より好ましいものとしてあげられる。

#### 【0020】

本発明における芳香族ポリカーボネート中には、ガラス転移温度の制御、流動性の向上、屈折率のアップ、結晶性の向上、あるいは複屈折の低減等の光学的性質の制御等を目的として、必要に応じ、上記芳香族ジヒドロキシ化合物以外の各種モノマーを1種又は2種以上を含有(共重合)させることも可能なことは言うまでもない。

#### 【0021】

これらの共重合成分の具体例としては、

(i) 脂肪族ジヒドロキシ化合物類、例えば、エチレングリコール、1, 4-ブ

タンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 10-デカンジオール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等、

(ii) ジカルボン酸類、例えば、コハク酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、あるいは、

(iii) オキシ酸類、例えば、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、乳酸等が挙げられる。

#### 【0022】

一方、カーボネート結合形成性化合物としては、溶融重縮合法でポリカーボネートオリゴマーを製造する場合には、芳香族炭酸エステルが用いられる。芳香族炭酸エステルとしては、具体的には、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(2-クロロフェニル)カーボネート、m-クレシルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(4-フェニルフェニル)カーボネート等が挙げられる。ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート等も所望により使用できることは当然である。これらのうち、ジフェニルカーボネートが、反応性、得られる樹脂の着色に対する安定性、更にはコストの点よりも好ましい。また、界面重合法でポリカーボネートオリゴマーを製造する場合には、カーボネート結合形成性化合物として、通常、ホスゲンが用いられる。

#### 【0023】

本発明方法が適用される低分子量芳香族ポリカーボネートは、好ましくは、上記の芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結合形成性化合物とを、さらに好ましくはエステル交換触媒の存在下、加熱溶融反応させる溶融重縮合法により製造される。この場合の重合原料仕込みモル比としては、重合反応装置にも多少依存するが、カーボネート結合形成性化合物/芳香族ジヒドロキシ化合物のモル比として概略1.07/1~0.9/1である。

#### 【0024】

溶融重縮合反応による芳香族ポリカーボネート、特にオリゴマー即ち低分子量芳香族ポリカーボネートの製造において、エステル交換触媒が使用可能である。エステル交換触媒としては、アルカリ金属化合物を含有する触媒系、テトラブチルチタネート等のチタン系触媒、酢酸第一錫、ジブチル錫ジアセテート等の錫系化合物、酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム系化合物、酢酸カルシウム等のアルカリ土類金属化合物等を挙げることができる。これらのうち、重合反応速度、反応時の着色等の点で塩基性エステル交換触媒が好ましく使用され、なかでも、アルカリ金属化合物を含有する触媒系が特に好ましく使用される。

## 【0025】

上記の触媒として好適に使用されるアルカリ金属化合物としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物、炭化水素化合物、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、亜硫酸塩、シアン酸塩チオシアン酸塩、ステアリン酸塩、水素化硼素塩、安息香酸塩、リン酸水素化物、ビスフェノール又はフェノールの塩等が挙げられる。

## 【0026】

これらの具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸ルビジウム、硝酸リチウム、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸ルビジウム、亜硝酸リチウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、シアン酸ナトリウム、シアン酸カリウム、シアン酸リチウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸リチウム、チオシアン酸セシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸セシウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化硼素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素ジナトリウム、リン酸水素ジカリウム、リン酸水素ジリチウム、ビスフェノールAのジナトリウム塩、ジカリウム塩、ジリチウム塩、モノナトリウム塩、モノカリウム塩、ナトリウムカリウム塩、ナトリウムリチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等が挙げられる。

## 【0027】

溶融重合反応の触媒としては、上記の如きアルカリ金属元素を含有する触媒系が使用できるが、アルカリ金属化合物は、カーボネート結合を分解する能力もまた有するため、重合反応速度の触媒能をできうる限り保持しつつ、その使用量を押さえることが好ましい。

## 【0028】

この目的を達成するためには、上記アルカリ金属化合物等の塩基性エステル交換触媒とともに、塩基性窒素化合物及び／又は塩基性リン化合物を併用し、アルカリ金属元素量を芳香族ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して  $10^{-8} \sim 10^{-5}$  モルの範囲に保つことが好ましい。上記範囲を逸脱すると、得られる芳香族ポリカーボネートの諸物性に悪影響及ぼしたり、またエステル交換反応が十分に進行せず、高分子量のポリカーボネートが得られないことがある。ポリカーボネート中の触媒系由来のアルカリ金属元素量をかかえる量範囲で使用するによりポリカーボネートの製造を効率的に生産性良く実施し得るとともに、得られるポリカーボネートの物性も本発明の目的を達成する上で好ましいものとなる。

## 【0029】

ここで塩基性エステル交換触媒とともに触媒として併用される塩基性窒素化合物の具体例としては、例えば、

(ア) テトラメチルアンモニウムヒドロキシド ( $\text{Me}_4\text{NOH}$ )、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド ( $\text{Et}_4\text{NOH}$ )、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド ( $\text{Bu}_4\text{NOH}$ )、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド ( $\text{Ph}-\text{CH}_2(\text{Me})_3\text{NOH}$ )、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル、アリール、アルキルアリール基等を有するアンモニウムヒドロキシド類、

(イ) テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラエチルアンモニウムフェノキシド、テトラブチルアンモニウム炭酸塩、ベンジルトリメチルアンモニウム安息香酸塩ヘキサデシルトリメチルアンモニウムエトキシド等のアルキル、アリール、アルキルアリール基等を有する塩基性アンモニウム塩、

(ウ) トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ヘキサ

デシルジメチルアミン等の第三級アミン、及び

(エ) テトラメチルアンモニウムボロハイドライド ( $\text{Me}_4\text{NBH}_4$ )、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド ( $\text{Bu}_4\text{NBH}_4$ )、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート ( $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$ )、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート ( $\text{Me}_4\text{NBPh}_4$ ) 等の塩基性塩等を挙げる事ができる。

【0030】

また、触媒として併用される塩基性リン化合物の具体例としては、例えば、

①テトラメチルホスホニウムヒドロキシド ( $\text{Me}_4\text{POH}$ )、テトラエチルホスホニウムヒドロキシド ( $\text{Et}_4\text{POH}$ )、テトラブチルホスホニウムヒドロキシド ( $\text{Bu}_4\text{POH}$ )、ベンジルトリメチルホスホニウムヒドロキシド ( $\phi\text{-CH}_2(\text{Me})_3\text{POH}$ )、ヘキサデシルトリメチルホスホニウムヒドロキシド等のアルキル、アリール、アルキルアリール基等を有するホスホニウムヒドロキシド類、及び

②テトラメチルホスホニウムボロハイドライド ( $\text{Me}_4\text{PBH}_4$ )、テトラブチルホスホニウムボロハイドライド ( $\text{Bu}_4\text{PBH}_4$ )、テトラブチルホスホニウムテトラフェニルボレート ( $\text{Bu}_4\text{PBPh}_4$ )、テトラメチルホスホニウムテトラフェニルボレート ( $\text{Me}_4\text{PBPh}_4$ ) 等の塩基性塩類、等を挙げる事ができる。

【0031】

上記の塩基性窒素化合物及び又は塩基性リン化合物は、塩基性窒素原子あるいは塩基性リン原子が芳香族ジヒドロキシ化合物の1モルに対し、 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量となる割合で用いるのが好ましい。より好ましい使用割合は、同じ基準に対し  $2 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量となる割合である。特に好ましい割合は、同じ基準に対し  $5 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-4}$ 当量となる割合である。

【0032】

本発明においては、未結晶の低分子量芳香族ポリカーボネートとして、固有粘度  $[\eta]$  が 0.05 ~ 0.36 のオリゴマー又はプレポリマー状のものが使用される。なお、本発明でいう芳香族ポリカーボネートの固有粘度  $[\eta]$  は、ジクロロメタン溶液にて温度 20℃ で測定した粘度から算出される値である。

【0033】

本発明で使用する低分子量芳香族ポリカーボネートの固有粘度 $[\eta]$ が上記範囲より低いと、固相重合反応を実施するのに十分な融点を有する結晶化物を得ることが困難であったり、固相重合反応時に生成する揮発成分が多くなりすぎるので、好ましくない。一方、固有粘度 $[\eta]$ が上記範囲を超えると、低分子量芳香族ポリカーボネートの製造に時間がかかりすぎ、場合によって着色、ゲル化などが生じるため、好ましくない。

【0034】

本発明で使用する低分子量芳香族ポリカーボネートの好ましい固有粘度 $[\eta]$ は、0.10～0.36の範囲であり、より好ましくは0.12～0.36の範囲である。

【0035】

この低分子量芳香族ポリカーボネートは、通常、結晶化度がほぼ0%の完全非晶状態のもの、又はそれに近い非晶状態のものであり、溶融重合反応でポリカーボネートオリゴマーを製造する場合には反応直後の溶融状態にあるポリカーボネートオリゴマーを好ましく使用できる。

【0036】

本発明によれば、このような低分子量芳香族ポリカーボネートをモノヒドロキシ化合物と接触させて結晶化させる。

【0037】

ここで、モノヒドロキシ化合物としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール等の脂肪族アルコール、シクロヘキサノール等の脂環族アルコール、フェノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、1-ナフトール、2-ナフトール等の芳香族アルコールを用いることが出来る。

【0038】

本発明に使用するモノヒドロキシ化合物としては、メタノール、エタノール、

1-プロパノール、2-プロパノール、フェノールが好ましく、フェノールが特に好ましい。これらのモノヒドロキシ化合物は単独でも、複数の混合物で使用されても良い。

【0039】

本発明に使用するモノヒドロキシ化合物は、溶融重縮合法でポリカーボネートオリゴマーを製造する場合には、オリゴマー製造の際に使用されるカーボネート結合形成性化合物が芳香族ジヒドロキシ化合物と反応して生じるモノヒドロキシ化合物と同一であることが好ましい。これにより結晶化のために使用した溶媒の回収プロセスを必要としない工業的メリットが生じる。

【0040】

また本発明のモノヒドロキシ化合物を接触させる方法により、低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化における微粉末の発生を抑えることができる。微粉末を含んだまま固相重合すると、他の粒子に比べて微粒子だけ分子量が上がりやすいという問題が発生し、分子量がばらつき制御しにくくなることや、微粒子は焼結してかたまりやすかったり、高結晶成分になって、成型サンプルの品質を落とすという問題があった。

【0041】

本方法により、0.6 mm～50 mmの範囲の粒径の結晶化ポリカーボネート粒体を得ることが出来る。このようにして造粒することにより、600  $\mu$ m未満の微粉末の発生を抑えることができる。造粒された粒体について、低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化物100重量部あたり600  $\mu$ m以下の微粉末は15重量部以下であり、好ましくは5重量部以下であり、さらに好ましくは実質的に含まれない。

【0042】

本発明における低分子量芳香族ポリカーボネートのモノヒドロキシ化合物との接触方法としては、

(I) 溶融状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを造粒後、液体状の上記モノヒドロキシ化合物中に浸漬させる方法、

(II) 溶融状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを液体状の上記モノヒドロキ



シ化合物中に浸漬後、または浸漬しながら造粒する方法、

(III) 熔融状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを造粒後、上記モノヒドロキシ化合物を含有する蒸気に暴露する方法、

(IV) ガラス状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを造粒後、液体状の上記モノヒドロキシ化合物中に浸漬させる方法、

(V) ガラス状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを液体状の上記モノヒドロキシ化合物中に浸漬後、または浸漬しながら造粒する方法、

(VI) ガラス状態の熔融状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを造粒後、上記モノヒドロキシ化合物を含有する蒸気に暴露する方法、  
が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

このとき、造粒方法としては、熔融状態のものを所定の大きさと、所定の温度の熱板上に落したり、所定の温度の熱板上に付着させて造粒する方法、熔融状態からストランド状に熔融混合物を引き出して所定の長さに切断する方法、熔融状態からフィルム上で熱板上にキャストして結晶化後に切断あるいは粉碎する方法、塊状で冷却結晶化した後、粉碎する方法等が採用される。

【 0 0 4 4 】

低分子量芳香族ポリカーボネートを浸漬させる際のモノヒドロキシ化合物の量は特に制限はないが、低分子量芳香族ポリカーボネートの 0. 5 ～ 5 0 重量倍が好ましい。0. 5 重量倍以下では低分子量芳香族ポリカーボネートが浸漬するのに十分ではなく、5 0 重量倍以上ではプロセス上好ましくない。

【 0 0 4 5 】

低分子量芳香族ポリカーボネートを浸漬させる際のモノヒドロキシ化合物の温度は特に制限はなく、モノヒドロキシ化合物の融点以上沸点以下であれば良い。

【 0 0 4 6 】

モノヒドロキシ化合物を含有する蒸気とは、モノヒドロキシ化合物単独の飽和蒸気、又は窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスと気体状モノヒドロキシ化合物との混合蒸気のことである。

【 0 0 4 7 】

本発明においては、モノヒドロキシ化合物と接触させる前に、低分子量芳香族ポリカーボネートに、必要に応じて実質的に同一の分子構造をもつ結晶化芳香族ポリカーボネートを、該低分子量芳香族ポリカーボネート 1 0 0 重量部に対して 0. 1 ~ 2 5 重量部、結晶化芳香族ポリカーボネートの融点より低い温度で溶融混合しても良い。

【 0 0 4 8 】

ここで、実質的に同一の分子構造とは、ポリマーの主たる繰返し単位が同一であることを指し、末端基の構造、ヒドロキシ末端といった末端基の構成比、副反応で生成するような分岐の程度といったポリマーの主たる繰返し構造とは本質的に関わない差異に関しては、制限されないという意味である。

【 0 0 4 9 】

上記の結晶化芳香族ポリカーボネートの固有粘度  $[\eta]$  には特に制限はないが、固有粘度  $[\eta]$  は 0. 1 5 ~ 1. 7 が好ましく、より好ましくは 0. 2 5 ~ 1. 5 である。

【 0 0 5 0 】

上記の結晶化芳香族ポリカーボネートは、溶融重縮合法、界面重合法のいずれで製造されたものでもよいが、後述する固相重合により高分子量化した結晶化物が好適に使用される。

【 0 0 5 1 】

上記結晶化芳香族ポリカーボネートの結晶化度としては、1 0 ~ 7 0 % 程度のものでよい。結晶化芳香族ポリカーボネートの結晶化度が 1 0 % 未満では結晶化促進効率が不十分で好ましくなく、結晶化度 7 0 % 以上のものは製造が実質的に困難である。結晶化芳香族ポリカーボネートの結晶化度は 1 5 ~ 6 0 % が好適であり、より好ましくは 2 0 ~ 5 5 % である。

【 0 0 5 2 】

上記結晶化芳香族ポリカーボネートの添加量は、低分子量芳香族ポリカーボネート 1 0 0 重量部に対して、0. 1 ~ 2 5 重量部、好ましくは 0. 5 ~ 2 0 重量部の割合とする。結晶化芳香族ポリカーボネートの添加量は、その粒径にもよるが上記範囲より少量では結晶化促進効率が不十分で好ましくなく、上記範囲より

多いと生産効率が低くなるので好ましくない。結晶化芳香族ポリカーボネートの好ましい添加量は、低分子量芳香族ポリカーボネート 100 重量部当り 0.5～20 重量部であり、より好ましくは 1.0～15 重量部である。

## 【0053】

低分子量芳香族ポリカーボネートと結晶化芳香族ポリカーボネートとは、低分子量芳香族ポリカーボネートの融点以上でかつ結晶化芳香族ポリカーボネートの融点未満の温度で混合される。即ち、低分子量芳香族ポリカーボネートは溶融しており結晶化芳香族ポリカーボネートは固相である状態にて、できるだけ均一に混合する。このような溶融混合温度としては、通常 160～250℃、好ましくは 180～220℃である。

## 【0054】

結晶化芳香族ポリカーボネートとして、例えば 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとジフェニルカーボネートとを溶融重縮合させたポリマーを使用する場合、220℃を超える融点のものが得られ、溶融混合の温度より高い融点を有するため、プロセス的にも好ましく実施される。

## 【0055】

溶融混合する方法としては、溶融した低分子量芳香族ポリカーボネートと固相の結晶化芳香族ポリカーボネートとが均一に混合する方法であれば特に制限はなく、例えば、結晶化芳香族ポリカーボネートの粒子を、縦形あるいは横形の重合反応槽で、低分子量芳香族ポリカーボネートの重合反応終了時に混合してもよいし、両者を 2 軸押し出し機等で溶融混合してもよい。

## 【0056】

この溶融混合において、結晶化芳香族ポリカーボネートは微細な粒子状態で使用され、好ましくは平均粒径が 0.1  $\mu\text{m}$ ～500  $\mu\text{m}$  程度のものが使用される。平均粒径が上記範囲より小さいと 2 次凝集や粉碎時の発熱による結晶の再溶融等が起こりやすいため、実際上の取扱いや粉碎処理が困難である。また、上記範囲を超えると分散が均一に起こらないために多量の混合が必要となり、結晶化の効率が悪い。平均粒径の好ましい範囲は 0.2～200  $\mu\text{m}$  であり、より好ましくは 0.5～100  $\mu\text{m}$  程度であり、かつ粒径の分布も実質的に上記範囲内にあ

るものが好ましい。

【0057】

上記結晶化芳香族ポリカーボネートとしては、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法における、固相重合反応後のポリマーチップを、上記粒径に粉碎したものが好ましく使用される。なお、一番初めの結晶化工程で、まだ固相重合での結晶核が得られていない場合には、予め溶融重縮合法あるいは界面重合法で製造した所定固有粘度の芳香族ポリカーボネートを、熱結晶化、溶剤結晶化等により結晶化させたものを、結晶核として利用することができる。

【0058】

結晶化に要する時間は、低分子量芳香族ポリカーボネートの重合度、ガラス転移温度（ $T_g$ ）、結晶化芳香族ポリカーボネート添加の有無、結晶化芳香族ポリカーボネートの粒径や結晶化度、結晶化温度、結晶化物の大きさ等に依存するが、概略数十秒～数十分である。ただし、結晶化温度が適切に選択されない場合には、数時間以上かかる場合もある。

【0059】

こうして得られた造粒結晶化物は、結晶化の進行度合いにより、さらに、結晶化温度以上の温度で結晶化を促進するのが好ましい場合もある。こうした追加の熱処理は、結晶化物同士が再融着しない範囲で実施され、重合温度で融着しない程度まで、結晶化を進行させる必要がある。この際、結晶化温度によっては多少の重合度の上昇が起こり得る。

【0060】

以上の如き本発明の方法で結晶化させ、造粒した芳香族ポリカーボネートの結晶化物は、固体状態のまま、該結晶化物の融点以下の温度で、減圧下あるいは不活性ガス気流下にて加熱され、固相重合が行われ高重合度の芳香族ポリカーボネートとなる。固相重合温度としては $180\sim 350^{\circ}\text{C}$ 程度が適当である。温度は高い方が重合速度の点では好ましいが、結晶化物の融着を防ぐため、該結晶化物の融点より低い温度で実施する必要がある。また、重合度の上昇と共に、結晶化物の融点も上昇するため、融点の上昇に伴い順次固相重合温度を上昇する方法も好ましく用いられる。重合時間としては通常数時間～数十時間が採用される。

【0061】

また、使用される不活性ガスとしては、ヘリウム、アルゴン、窒素ガス等を例示できる。減圧で重合反応を行う際の減圧度としては、圧力が低いほど重合の効率は高いが、実用的な範囲を考慮すると、概略0.01~200 mmHg、さらに好ましくは0.05~100 mmHg程度である。

【0062】

この固相重合中に、結晶化物を機械的にあるいは気体流により攪拌してもよい。

【0063】

以上のごとき固相重合により製造されたポリカーボネート樹脂は、色相が良く、ゲル成分も少なく成形性に優れたものとなるが、必要に応じて、末端ヒドロキシ基の封鎖反応や溶融粘度の安定化を行うことができ、その方がポリカーボネート樹脂の成形時の熱安定性や、耐久安定性を向上させる上で好ましい。

【0064】

末端ヒドロキシ基の封鎖方法としては、重合反応終了後のポリカーボネート樹脂を2軸押し出し機等のポリマーの溶融混合設備を使用して、例えば、米国特許5,696,222号記載の方法に従い、サリチル酸エステル系化合物によりOH末端基を封止することができる。この場合、サリチル酸エステル系化合物の使用量は封止反応前の末端OH基、1化学当量当たり0.8~10モル、より好ましくは0.8~5モル、特に好ましくは0.9~2モルの範囲がよい。かかる量比で添加することにより、末端OH基の80%以上を好適に封止することができる。

【0065】

これらサリチル酸エステルとしては、具体的には、2-メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニル-2'-メチルフェニルカーボネート等の2-メトキシカルボニルフェニルアリールカーボネート類、2-メトキシカルボニルフェニル-メチルカーボネート等の2-メトキシカルボニルフェニル-アルキルカーボネート類、2-エトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートのような2-エトキシカルボニルフェニル-アリー

ルカーボネート類、2-エトキシカルボニルフェニル-メチルカーボネートの  
 ような2-エトキシカルボニルフェニル-アルキルカーボネート類、(2-メトキ  
 シカルボニルフェニル)ベンゾエート、(2-メトキシカルボニルフェニル)-  
 4-メチルベンゾエート、(2-メトキシカルボニルフェニル)-4-ブチルベ  
 ンゾエート等の芳香族カルボン酸の(2'-メトキシカルボニルフェニル)エス  
 テル類、(2-エトキシカルボニルフェニル)ベンゾエートのような芳香族カル  
 ボン酸の(2'-エトキシカルボニルフェニル)エステル類、(2-メトキシカ  
 ルボニルフェニル)アセテート、(2-メトキシカルボニルフェニル)ステアレ  
 ート等の脂肪族カルボン酸エステルが挙げられる。

【0066】

溶融粘度の安定化方法としては、例えば、特開平7-165905号に開示さ  
 れている方法を、固相重合終了後のポリカーボネート樹脂樹脂を再溶融して適用  
 する方法等、溶融重合法に使用され得る溶融粘度の安定化方法が適用可能である  
 。

【0067】

溶融粘度安定剤としては、スルホン酸系化合物が好適に使用できる。かかるス  
 ルホン酸系化合物としては、(A)スルホン酸ホスホニウム塩、アンモニウム塩  
 、(B)スルホン酸、スルホン酸低級エステルを挙げることができる。上記(A  
 )と(B)とは組み合わせて用いることができる。

(A)スルホン酸ホスホニウム塩、アンモニウム塩；

スルホン酸ホスホニウム塩、アンモニウム塩として、具体的には、下記式(3  
 )、(4)、(5)で表わされる化合物を例示することができる。

【0068】

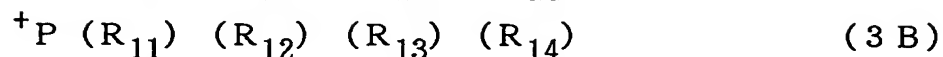
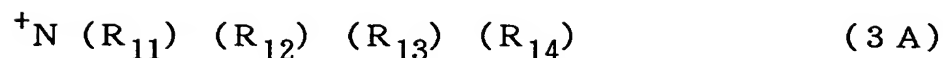
【化4】



[ここで、 $A_1$ は置換基を有していてもよいm価の炭化水素基であり、 $X_1$ はアン  
 モニウム、又はホスホニウムカチオンである。mは1~4の整数である。なお、  
 アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオンとしては、下記式

【0069】

【化 5】



(式中、 $R_{11} \sim R_{14}$ は、互いに独立に、水素原子、又はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等の炭素数が1～30の1価の炭化水素基である。)で表わされるカチオンを挙げることができる。]

【0070】

【化 6】



[ここで、 $A_2$ はエチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の2価のアルキレン基等の炭化水素基であり、 ${}^+X_2$ はアンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンである。アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオンとしては、下記式

【0071】

【化 7】

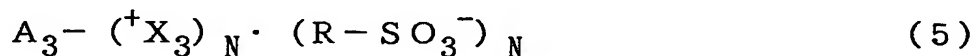


(ここで $R_{15} \sim R_{17}$ は互いに独立に水素原子、又はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等の炭素数が1～30の1価の炭化水素基である。)

で表わされるカチオンを挙げることができる。]

【0072】

【化 8】



(ここで、 $A_3$ はN価の炭化水素基であり、Rは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等の炭素数が1～30の炭化水素基であり、 $X_3$ はアンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンである。Nは2～4の整数である。アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオンとしては上記式(4A)、(4B)で

表わされるものを挙げる事ができる。)

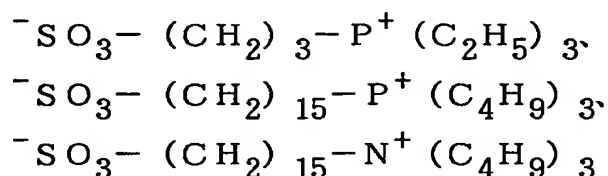
【0073】

上記式(3)で表わされる化合物の具体的な例としては、例えば、オクチルスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、デシルスルホン酸テトラホスホニウム塩、ベンゼンスルホン酸テトラメチルホスホニウム塩、ベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラヘキシルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラオクチルホスホニウム塩、デシルスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩、ベンゼンスルホン酸テトラエチルアンモニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルアンモニウム塩を挙げる事ができる。

上記式(4)で表わされる化合物の具体的な例としては、例えば、

【0074】

【化9】

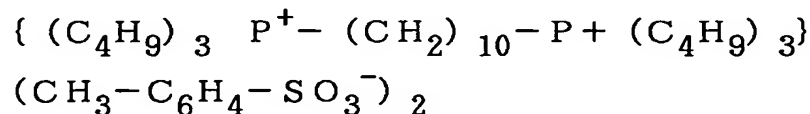


を挙げる事ができる。

上記式(5)で表わされる化合物の具体的な例としては、例えば、

【0075】

【化10】



等々を挙げる事ができる。

【0076】

(B) スルホン酸、スルホン酸低級エステル

スルホン酸ホスホニウム塩、アンモニウム塩の具体例としては、例えば、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、のとき芳香族スルホン酸、ドデシルスルホン酸、ヘキサデシルスルホン酸、ノニルスルホン酸、等の脂肪族スルホン酸、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホ



ン酸ブチル、ベンゼンスルホン酸オクチル、ベンゼンスルホン酸フェニル、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸オクチル、p-トルエンスルホン酸フェニル、ドデシルスルホン酸メチル、ヘキサデシルスルホン酸エチル、ノニルスルホン酸プロピル、デシルスルホン酸ブチル等が例示でき、特に好ましくはスルホン酸低級エステル化合物が使用される。

【0077】

芳香族ポリカーボネート樹脂中に残存するエステル交換触媒、特に塩基性エステル交換触媒であるアルカリ金属化合物のアルカリ金属元素1化学当量当り、(A)の化合物においては0.7~100化学当量を好ましくは0.8~30化学当量を、さらに好ましくは、0.9~20化学当量を、特に好ましくは0.9~10化学当量を使用する。(B)の化合物においては0.7~20化学当量、好ましくは0.8~10化学当量を、さらに好ましくは0.9~5化学当量使用することが好ましい。

【0078】

本発明により製造されるポリカーボネート樹脂は、使用目的により、離型剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤等の各種添加剤、ガラス繊維、鉱物、フィラーといった無機剤、また、ポリカーボネート樹脂以外のポリマーを混合することにより、成形用樹脂、フィルム、繊維として、従来からのポリカーボネート樹脂の用途に使用可能である。

【0079】

【発明の効果】

本発明によれば、未結晶の低分子量芳香族ポリカーボネートを特殊な溶媒下で結晶化させることにより、新たな溶媒回収プロセスを組むことなく、短時間で、微粉末の発生なく低分子量芳香族ポリカーボネートを結晶化させることが出来る。また、得られた結晶化物を用いた固相での重合反応により品質の良好な高重合度のポリカーボネート樹脂を容易に製造することができ、この樹脂は色相、成形性が良好で、有用な成形品を与える。

【0080】

## 【実施例】

以下本発明を実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

1) ポリカーボネートの固有粘度  $[\eta]$ 

ジクロロメタン中、20℃でウペローデ粘度管にて測定した。

2) ガラス転移温度 ( $T_g$ )、融点

パーキンエルマー DSC 7 により、昇温速度 20℃/分で測定してガラス転移温度 ( $T_g$ )、融点を求めた。また、結晶融解のエンタルピー ( $\Delta H$ ) は、結晶融解に対応する部分の面積より算出した。

## 3) 結晶化度

X線回折測定で得られた回折パターンのピーク面積が結晶部の回折ピーク面積と非晶部の回折ピーク面積からなると仮定し、280℃溶融状態から急冷して作成した完全非晶の回折パターンから両者を分離し、全ピーク面積中の結晶部回折ピーク面積の割合を結晶化度とした。

## 【0081】

## [低分子量芳香族ポリカーボネート合成例]

2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 228 重量部、ジフェニルカーボネート 223 重量部及びテトラメチルアンモニウムヒドロキシド 0.009 重量部及びビスフェノール A ジナトリウム塩 0.00014 重量部を攪拌装置、減圧装置、蒸留塔等を具備した反応装置に仕込み、180℃窒素雰囲気下で 30 分攪拌し溶解した。次いで、昇温と同時に徐々に減圧下とし、最終的に 220℃、30 mmHg とした。この時点で、得られた低分子量ポリカーボネート(オリゴマー)の固有粘度  $[\eta]$  は 0.15、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は 116℃であった。

## 【0082】

## [結晶化芳香族ポリカーボネート合成例]

上記低分子量芳香族ポリカーボネート合成例で得られた低分子量ポリカーボネート(オリゴマー)の一部を取り出し、180℃で 4 時間窒素雰囲気下で熱処理した。なお、熱処理 1 時間ではほとんど結晶化は進んでいなかったが 4 時間の熱

処理で結晶化度 23% のものが得られた。得られた結晶化物の固有粘度  $[\eta]$  は 0.16、融点 220℃、 $\Delta H$  は 27.9 J/g であった。これを粉碎し、粒径を 1~3 mm とした後、窒素気流下、210℃ で 2 時間固相で反応を行ったところ、融点が 226℃ となったため、220℃ に昇温して 5 時間反応を行った。得られたポリマーの固有粘度  $[\eta]$  は 0.3、融点は 258℃、 $\Delta H$  は 37.9 J/g であった。これを粉碎して粒径 100  $\mu$ m 以下の粉末とした。

## 【0083】

## 【実施例 1】

上記【低分子量芳香族ポリカーボネート合成例】で得られた低分子量ポリカーボネート 500 重量部を、2 軸ルーダーから 220℃ で熔融状態押し出し、カッティング後 60℃ に加熱したフェノール浴に 10 分間浸漬した。浸漬後フェノールを濾過し、90℃ で 1 時間乾燥させて粒径が 0.6~1.4 mm の結晶化物を得た。得られた結晶化物の固有粘度  $[\eta]$  は 0.15、融点 220.5℃、 $\Delta H$  16.3 J/g、結晶化度 20% であり、この工程中微粉末の発生はほとんど見られなかった。

## 【0084】

## 【実施例 2】

実施例 1 で得られた粒状の結晶化物を、下部に不活性ガスの流出部分を有する円筒型の反応容器に入れ、0.8 NL/cm<sup>2</sup>・分で窒素ガスの流通下、220℃ で 10.5 時間固相重合反応を行った。得られたポリカーボネートの固有粘度  $[\eta]$  は 0.40、融点 281℃、 $\Delta H$  は 63 J/g であった。

## 【0085】

## 【実施例 3】

上記【低分子量芳香族ポリカーボネート合成例】で得られた低分子量ポリカーボネート 475 重量部と上記【結晶化芳香族ポリカーボネート合成例】で得られた結晶化ポリカーボネート粉末 25 重量部を、2 軸ルーダー中 220℃ で熔融混合後押し出し、カッティング後 60℃ に加熱したフェノール浴に 5 分間浸漬した。浸漬後フェノールを濾過し、90℃ で 1 時間乾燥させて粒径が 0.6~1.4 mm の結晶化物を得た。得られた結晶化物を更に 180℃ で 1 時間加熱し結晶化

を促進させ、固有粘度  $[\eta]$  0.25、融点  $240.2^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta H$  47.5 J/g、結晶化度 23% の結晶化物を得た。この工程中微粉末の発生はほとんど見られなかった。

このポリカーボネートを用いて、実施例 2 と同様に  $220^{\circ}\text{C}$  で 10 時間固相重合を実施し、固有粘度  $[\eta]$  0.43、融点  $284^{\circ}\text{C}$  の芳香族ポリカーボネート樹脂を得た。

#### 【0086】

##### 〔比較例 1〕

上記〔低分子量芳香族ポリカーボネート合成例〕で得られた低分子量ポリカーボネート 500 重量部をアセトン 2000 重量部に攪拌しながら 30 分間浸漬し、吸引濾過でアセトンを除去後  $120^{\circ}\text{C}$  で 2 時間乾燥した。得られた結晶化物の固有粘度  $[\eta]$  は 0.15、融点  $220^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta H$  20 J/g、結晶化度 22% であった。この結晶化工程により  $600\text{ }\mu\text{m}$  以下の微粉末が 150 重量部発生した。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 新たな溶媒回収プロセスを組むことなく、短時間で、微粉末の発生なく低分子量芳香族ポリカーボネートを結晶化させる方法を提供する。得られた結晶化物を用いた固相での重合反応により色相、成形性が良好な高重合度のポリカーボネート樹脂を容易に製造する。

【解決手段】 固有粘度 $[\eta]$ が0.05～0.36の未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートをモノヒドロキシ化合物と接触させて結晶化する。低分子量芳香族ポリカーボネートが、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結合形成性化合物とを溶融重縮合したものであることが好ましい。またモノヒドロキシ化合物がフェノールであることが好ましい。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003001]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
氏 名	帝人株式会社